

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-143640

(P2002-143640A)

(43)公開日 平成14年5月21日(2002.5.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 0 1 D 53/68		B 0 1 J 20/04	A 4 D 0 0 2
53/34	Z A B	B 0 1 D 53/34	1 3 4 A 4 G 0 6 6
53/81	Z A B		Z A B B
B 0 1 J 20/04			1 3 4 C

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2000-343696(P2000-343696)

(22)出願日 平成12年11月10日(2000.11.10)

(71)出願人 500354584
サンワケミカル株式会社
愛知県海部郡佐織町大字町方新田字五軒家
東24番地の2

(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 平野 八朗
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭
硝子株式会社内

(74)代理人 100103584
弁理士 角田 衛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハロゲン系ガスの除去方法

(57)【要約】

【課題】吸着剤の発火を抑制し、ハロゲン系ガスの処理能力が高く、使用済み吸着剤の臭気及び固形廃棄物の発生を低減した、ハロゲン系ガスの除去方法を提供する。

【解決手段】一次粒子の平均粒子径10～500μmの炭酸水素塩を圧縮成形法により造粒し、前記ハロゲン系ガスに接触させて除去する。造粒物は、平均粒子径が0.5～2.0mmであり、粒子径0.5～1.0mm間の粒子の平均硬度が1N以上、又は、粒子径1.0～1.5mm間の粒子の平均硬度が4N以上、又は、粒子径1.5～2.0mm間の粒子の平均硬度が10N以上、又は、粒子径2.0mm以上の粒子の平均硬度が30N以上のものを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】一次粒子の平均粒子径 10～500 μm の炭酸水素塩の粉末を圧縮成形法により造粒し、得られた造粒物を、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスに接触させてハロゲン系ガスを除去する、ハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項 2】炭酸水素塩の粉末を造粒してなる平均粒子径 0.5～20 mm の造粒物であって、粒子径 0.5～1.0 mm 間の造粒物の平均硬度が 1 N 以上、又は、粒子径 1.0～1.5 mm 間の造粒物の平均硬度が 4 N 以上、又は、粒子径 1.5～2.0 mm 間の造粒物の平均硬度が 10 N 以上、又は、粒子径 2.0 mm 以上の造粒物の平均硬度が 30 N 以上、である造粒物を、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスに接触させてハロゲン系ガスを除去する、ハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項 3】前記炭酸水素塩が炭酸水素ナトリウムである請求項 1 又は 2 に記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項 4】前記造粒物が炭酸水素ナトリウムを 70 質量%以上含有する請求項 1 又は 2 に記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項 5】前記ハロゲン系ガスが、 BCl_3 、 CCl_4 、 Cl_2 、 SiCl_4 、 HCl 、 COCl_2 、 F_2 、 SiF_4 、 HF 、 COF_2 、 NF_3 、 WF_6 、 ClF_3 及び HBr からなる群より選ばれる一種以上であり、前記ハロゲン系ガスの温度が 0℃～100℃である請求項 1～4 のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項 6】前記造粒物を活性炭とともに容器に充填して前記ハロゲン系ガスと接触させてハロゲン系ガスを除去する請求項 1～5 のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスの除去方法に関し、例えば、ハロゲン系ガスを含有するドライエッチング排ガス等からハロゲン系ガスを除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスを含有するドライエッチング排ガスや CVD (Chemical Vapor Deposition) チャンバーの排ガス等の処理方法として、設備の小型化及び操作の簡便化のため、活性炭等の吸着剤を使用した乾式による処理方法等が採用されている。しかし、ガス吸着時の吸着熱による発火、使用済み吸着剤の臭気及び固形廃棄物の発生等が問題であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題

に鑑み、吸着剤の発火を抑制し、ハロゲン系ガスの処理能力が高く、使用済み吸着剤の臭気及び固形廃棄物の発生を低減した、ハロゲン系ガスの除去方法を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、一次粒子の平均粒子径 10～500 μm の炭酸水素塩の粉末を圧縮成形法により造粒し、得られた造粒物を、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスに接触させてハロゲン系ガスを除去する、ハロゲン系ガスの除去方法を提供する。

【0005】さらに、本発明は、炭酸水素塩の粉末を造粒してなる平均粒子径 0.5～20 mm の造粒物であって、粒子径 0.5～1.0 mm 間の造粒物の平均硬度が 1 N 以上、又は、粒子径 1.0～1.5 mm 間の造粒物の平均硬度が 4 N 以上、又は、粒子径 1.5～2.0 mm 間の造粒物の平均硬度が 10 N 以上、又は、粒子径 2.0 mm 以上の造粒物の平均硬度が 30 N 以上、である造粒物を、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスに接触させてハロゲン系ガスを除去する、ハロゲン系ガスの除去方法を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、炭酸水素塩としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等が使用できる。特に、大量かつ安価に入手できることから工業的に適していることや、吸湿性がなく、造粒物の製造や保存にあたって使用しやすいことから、炭酸水素ナトリウムが好ましい。一方、除去処理後の排ガス等へのナトリウムの混入を防ぎたい場合は炭酸水素カリウムが好ましい。

【0007】本発明において、炭酸水素塩の粉末は造粒物にする。造粒物は、炭酸水素塩を 70 質量%以上含有することが好ましい。造粒物中において、炭酸水素塩が 70 質量%未満であると、ハロゲン系ガス除去剤としてのガス処理容量が低下し、除去剤充填層の入れ替え頻度が高くなるので好ましくない。炭酸水素塩の含有量は、特に 80 質量%以上であることが好ましい。なお、造粒物中において、他に含まれる材料としては、炭酸水素塩以外の吸着剤、バインダー等が挙げられる。

【0008】本発明における炭酸水素塩の粉末は、一次粒子の平均粒子径が 10～500 μm であるものを使用する。これは、造粒の容易さ及び工業的規模での入手しやすさからであり、一次粒子の平均粒子径が 10 μm 未満であると、圧縮成形において粉体圧縮時の脱気が不良となることから、硬度の高い造粒物が得難くなり、500 μm 超であると、技術的に造粒物の製造が困難である。なお、一次粒子とは炭酸水素塩の単結晶であり、平均粒子径とは重量基準による平均粒子径である。

【0009】本発明において、炭酸水素塩の粉末の造粒物の平均粒子径は 0.5～20 mm である。造粒物の平均粒子径が 0.5～20 mm であることにより、ハロゲ

ン系ガスの処理の際、従来から使用されている充填塔等を使用できる。造粒物の平均粒子径が0.5mm未満であると、ハロゲン系ガス又はそれを含有する被処理ガスが充填層等を通ずる際の圧力損失が高くなり、平均粒子径が2.0mmを超えると、被処理ガスと造粒物との接触面積が低下し、排ガスの除去性能を低下させる。造粒物の平均粒子径としては、特に0.5～1.0mmが好ましい。

【0010】本発明において、造粒物は、圧縮成形法によって得る。圧縮成形法は、工程が簡略なため工業的に簡便であり、バインダーを使用しなくても造粒物を得ることができる。また、圧縮成形法により、硬度が高く壊れにくい、ガス処理容量の大きな造粒物を得ることができる。造粒物を得る方法として、具体的には、圧縮成形機を使用し、乾式で成形した後、粗粉砕し、篩分ける方法が挙げられる。また、水溶性のバインダーを使用して湿式の圧縮成形機で成形し、その後乾燥させる方法も挙げられる。

【0011】本発明において、炭酸水素塩の粉末の造粒物は、ハロゲン系ガスの除去処理をするために、充填層に充填されて使用される場合、強度が低いと、粉化して充填層を通ずる際の圧力損失が上昇することがある。このため造粒物の強度は高くする。

【0012】本発明における造粒物の強度評価方法として、硬度が挙げられる。ここで、硬度とは、造粒物粒子の1個を上方より垂直に荷重をかけて圧縮して破壊するのに必要な力のことである。

【0013】本発明での硬度の評価は、造粒物粒子を分級して粒子径を揃えた粒子群について行う。例えば、目開き1.5mmの篩と目開き2.0mmの篩を使用して篩分け、1.5mm篩上かつ2.0mm篩下の粒子を20個採取し、各粒子の硬度を測定してその平均値を粒子強度の評価基準として採用する。

【0014】本発明における炭酸水素塩の粉末の造粒物の硬度は、造粒物粒子を篩分けたときの粒子径0.5～1.0mm間の造粒物の平均硬度が1N以上、又は、粒子径1.0～1.5mm間の造粒物の平均硬度が4N以上、又は、粒子径1.5～2.0mm間の造粒物の平均硬度が10N以上、又は、粒子径2.0mm以上の造粒物の平均硬度が30N以上、である。

【0015】本発明では、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスを除去する。例えば、ハロゲン系ガスを含有するドライエッチング排ガス等を処理して、該排ガス中のハロゲン系ガスを除去する。ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられる。具体的なハロゲン単体又はハロゲン化合物としてはBCl₃、CCl₄、Cl₂、SiCl₄、HCl、COCl₂、F₂、SiF₄、HF、COF₂、NF₃、WF₆、ClF₃及びHBrから選ばれる一種又は二種以上が挙げられる。

【0016】本発明における被処理ガスの温度が0℃～100℃であると、効率的に除去処理できる。被処理ガスの温度が0℃未満であると、反応速度が低下するので好ましくない。また、100℃以下であれば、充填塔等の設備を高価な耐熱材料又は構造とする必要がなく、操作及び設備等を簡略化できる。

【0017】本発明において、炭酸水素塩は、ハロゲン単体又はハロゲン化合物と反応し、水溶性の塩を生成する。炭酸水素塩自身も水溶性であるために、排ガス中のハロゲン系ガスの除去に使用した後の造粒物を水に溶解できる。また、後述のように、例えば、炭酸水素塩と活性炭を併用した場合、固形廃棄物を減少できる。

【0018】炭酸水素塩は、ハロゲン単体又はハロゲン化合物と反応して水溶性の塩を生成するため、活性炭吸着の場合のようにハロゲン単体又はハロゲン化合物が脱離して臭気を発生することがないため、充填層等の入れ替え作業が容易にできる。また、炭酸水素塩自身に消火性があるため発火の危険性がない。

【0019】本発明において、前記造粒物を活性炭とともに充填塔等の容器に充填してハロゲン系ガスと接触させてハロゲン系ガスを除去するのも好ましい。この方法により、活性炭を単独使用した場合と比較して、ハロゲン単体又はハロゲン化合物の除去量を増加できるのみでなく、活性炭からの臭気の発生も低減できる。具体的には、炭酸水素塩と活性炭を層状に充填塔等の容器に配置する等して使用する。

【0020】

【実施例】以下の各例において、硬度は、藤原製作所製の木屋式デジタル硬度計KHT-20型を使用して測定した。また、硬度は粒子の大きさにより異なるため、篩分けして粒子径を揃えた。

【0021】[例1]一次粒子の平均粒子径が9.1μmの食品添加物用炭酸水素ナトリウムの粉末（旭硝子株式会社製）300kgをロールプレス式圧縮成形機（ターボ工業社製、商品名：ローラーコンパクターWP型、ロール外径230mm、ロール長80mm）を使用して線圧36.8kN/cmで圧縮成形し、フレーク状の炭酸水素ナトリウムの粉末の成形体を得た。得られたフレーク状の成形体をフレークブレーカーで粗砕し、ロータリー式整粒機のメッシュを4.75mmに設定して全通させた後、回転篩機（ターボ工業社製、商品名：ターボスクリーナーTS型）を使用して粒子径4.0mm以上の粒子と粒子径1.0mm以下の粒子を除去し、平均粒子径が2.3mmの炭酸水素ナトリウムの粉末の造粒物を得た。

【0022】また、前述の硬度測定法によって、造粒物の粒子強度を測定した。すなわち得られた平均粒子径2.3mmの造粒物を0.5mm、1.0mm、1.5mm、2.0mm、2.5mmの目開きの篩で篩分け、各粒度の硬度を20個測定し平均値を求めたところ、

0.5~1.0mmの間の粒子の平均硬度が3N、1.0~1.5mmが13N、1.5~2.0mmが21N、2.0mm以上が60Nであった。

【0023】次に、底面が通気性焼結板で内径250mm、長さ1700mmのフッ素樹脂ライニング付きステンレス鋼製の充填容器に、充填物として前記造粒物を25kg充填した。被処理ガスとして、組成比がBCl₃:16体積%、Cl₂:44体積%、アルゴン:40体積%のガスを流量250cm³/分、温度25℃、常圧下で、上記充填容器の底部から注入した。充填容器の上部から流出したガスを分析したところ、BCl₃は検出されず、Cl₂は0.03体積ppmであった。

【0024】処理開始から301時間経過後に流出ガス中のCl₂濃度が上昇し始めた。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化や臭気の発生はなかった。また、この充填物を水に溶解したところすべて溶解し、固形廃棄物の発生はなかった。

【0025】[例2]例1と同様にして得た炭酸水素ナトリウムの粉末の造粒物と活性炭とを、例1と同じ充填容器に、下から順に活性炭5kg、造粒物12.5kg、活性炭5kg、造粒物12.5kg、計35kgを充填して使用する以外は例1と同様にして、流出ガスを分析したところ、BCl₃は検出されず、Cl₂は0.01体積ppmであった。

【0026】処理開始から374時間経過後に流出ガス中のCl₂濃度が上昇し始めた。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化や臭気の発生はなかった。また、この充填物の内、造粒物を水に溶解したところすべて溶解した。

【0027】[例3]被処理ガスとして、組成比がBCl₃:16体積%、CCl₄:0.6体積%、Cl₂:2

* 5.3体積%、SiCl₄:0.6体積%、HCl:4.8体積%、COCl₂:0.6体積%、F₂:2.7体積%、SiF₄:0.6体積%、HF:4.8体積%、COF₂:0.6体積%、NF₃:0.8体積%、WF₆:0.6体積%、ClF₃:0.6体積%、HBr:4.8体積%、アルゴン:36.6体積%のガスを使用する以外は例2と同様にして、流出ガスを分析したところ、Cl₂は0.01体積ppmであり、BCl₃、CCl₄、SiCl₄、HCl、COCl₂、F₂、SiF₄、HF、COF₂、NF₃、WF₆、ClF₃、HBr等は検出されなかった。

【0028】処理開始から371時間経過後に流出ガス中のCl₂濃度が上昇し始めた。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化や臭気の発生はなかった。また、この充填物の内、造粒物を水に溶解したところ90質量%以上溶解した。

【0029】[例4(比較例)]炭酸水素ナトリウムの粉末の造粒物25kgのかわりに活性炭のみを35kg充填する以外は例1と同様にして、流出ガスを分析したところ、BCl₃は検出されず、Cl₂は0.01体積ppmであった。

【0030】処理開始から251時間経過後に流出ガス中のCl₂濃度が上昇し始めた。充填物を取り出したところ、活性炭からは著しい塩素臭気が発生していた。また、取り出した活性炭は固形廃棄物として処理した。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、使用時に粉化せず、除去能力が高く、臭気の発生が少ない造粒物を用いてハロゲン系ガスを除去できる。また、本発明によれば、従来の活性炭を使用する充填塔等にそのまま適用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 森 要一

福岡県北九州市戸畑区牧山5丁目1番1号
旭硝子株式会社内

(72)発明者 川辺 義勝

愛知県海部郡佐織町大字町方新田字五軒家 40
東24番地の2 サンワケミカル株式会社内※

※Fターム(参考) 4D002 AA17 AA18 AA19 AA22 AA23

AA24 AA26 AC10 BA03 BA04
CA07 DA02 DA16 DA41 GA01
GB08 GB12 GB20

4G066 AA05B AA13B AA43B AA80B
BA09 BA20 BA35 CA31 CA32
DA02 FA02 FA26 FA37

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-143640
(P2002-143640A)

(43) 公開日 平成14年 5 月21日 (2002. 5. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
B 0 1 D 53/68		B 0 1 J 20/04	A 4 D 0 0 2
53/34	Z A B	B 0 1 D 53/34	1 3 4 A 4 G 0 6 6
53/81	Z A B		Z A B B
B 0 1 J 20/04			1 3 4 C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-343696 (P2000-343696)

(22) 出願日 平成12年11月10日 (2000. 11. 10)

(71) 出願人 500354584

サンワケミカル株式会社

愛知県海部郡佐織町大字町方新田字五軒家

東24番地の2

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 平野 八朗

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭

硝子株式会社内

(74) 代理人 100103584

弁理士 角田 衛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン系ガスの除去方法

(57) 【要約】

【課題】 吸着剤の発火を抑制し、ハロゲン系ガスの処理能力が高く、使用済み吸着剤の臭気及び固形廃棄物の発生を低減した、ハロゲン系ガスの除去方法を提供する。

【解決手段】 一次粒子の平均粒子径10～500 μ mの炭酸水素塩を圧縮成形法により造粒し、前記ハロゲン系ガスに接触させて除去する。造粒物は、平均粒子径が0.5～2.0mmであり、粒子径0.5～1.0mm間の粒子の平均硬度が1N以上、又は、粒子径1.0～1.5mm間の粒子の平均硬度が4N以上、又は、粒子径1.5～2.0mm間の粒子の平均硬度が10N以上、又は、粒子径2.0mm以上の粒子の平均硬度が30N以上のものを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一次粒子の平均粒子径10～500 μ mの炭酸水素塩の粉末を圧縮成形法により造粒し、得られた造粒物を、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスに接触させてハロゲン系ガスを除去する、ハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項2】炭酸水素塩の粉末を造粒してなる平均粒子径0.5～2.0mmの造粒物であって、粒子径0.5～1.0mm間の造粒物の平均硬度が1N以上、又は、粒子径1.0～1.5mm間の造粒物の平均硬度が4N以上、又は、粒子径1.5～2.0mm間の造粒物の平均硬度が10N以上、又は、粒子径2.0mm以上の造粒物の平均硬度が30N以上、である造粒物を、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスに接触させてハロゲン系ガスを除去する、ハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項3】前記炭酸水素塩が炭酸水素ナトリウムである請求項1又は2に記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項4】前記造粒物が炭酸水素ナトリウムを70質量%以上含有する請求項1又は2に記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項5】前記ハロゲン系ガスが、BCl₃、CCl₄、Cl₂、SiCl₄、HCl、COCl₂、F₂、SiF₄、HF、COF₂、NF₃、WF₆、ClF₃及びHBrからなる群より選ばれる一種以上であり、前記ハロゲン系ガスの温度が0℃～100℃である請求項1～4のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【請求項6】前記造粒物を活性炭とともに容器に充填して前記ハロゲン系ガスと接触させてハロゲン系ガスを除去する請求項1～5のいずれかに記載のハロゲン系ガスの除去方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスの除去方法に関し、例えば、ハロゲン系ガスを含有するドライエッチング排ガス等からハロゲン系ガスを除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスを含有するドライエッチング排ガスやCVD (Chemical Vapor Deposition) チャンバーの排ガス等の処理方法として、設備の小型化及び操作の簡便化のため、活性炭等の吸着剤を使用した乾式による処理方法等が採用されている。しかし、ガス吸着時の吸着熱による発火、使用済み吸着剤の臭気及び固形廃棄物の発生等が問題であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題

に鑑み、吸着剤の発火を抑制し、ハロゲン系ガスの処理能力が高く、使用済み吸着剤の臭気及び固形廃棄物の発生を低減した、ハロゲン系ガスの除去方法を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、一次粒子の平均粒子径10～500 μ mの炭酸水素塩の粉末を圧縮成形法により造粒し、得られた造粒物を、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスに接触させてハロゲン系ガスを除去する、ハロゲン系ガスの除去方法を提供する。

【0005】さらに、本発明は、炭酸水素塩の粉末を造粒してなる平均粒子径0.5～2.0mmの造粒物であって、粒子径0.5～1.0mm間の造粒物の平均硬度が1N以上、又は、粒子径1.0～1.5mm間の造粒物の平均硬度が4N以上、又は、粒子径1.5～2.0mm間の造粒物の平均硬度が10N以上、又は、粒子径2.0mm以上の造粒物の平均硬度が30N以上、である造粒物を、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスに接触させてハロゲン系ガスを除去する、ハロゲン系ガスの除去方法を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、炭酸水素塩としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等が使用できる。特に、大量かつ安価に入手できることから工業的に適していることや、吸湿性がなく、造粒物の製造や保存にあたって使用しやすいことから、炭酸水素ナトリウムが好ましい。一方、除去処理後の排ガス等へのナトリウムの混入を防ぎたい場合は炭酸水素カリウムが好ましい。

【0007】本発明において、炭酸水素塩の粉末は造粒物にする。造粒物は、炭酸水素塩を70質量%以上含有することが好ましい。造粒物中において、炭酸水素塩が70質量%未満であると、ハロゲン系ガス除去剤としてのガス処理容量が低下し、除去剤充填層の入れ替え頻度が高くなるので好ましくない。炭酸水素塩の含有量は、特に80質量%以上であることが好ましい。なお、造粒物中において、他に含まれる材料としては、炭酸水素塩以外の吸着剤、バインダー等が挙げられる。

【0008】本発明における炭酸水素塩の粉末は、一次粒子の平均粒子径が10～500 μ mであるものを使用する。これは、造粒の容易さ及び工業的規模での入手しやすさからであり、一次粒子の平均粒子径が10 μ m未満であると、圧縮成形において粉体圧縮時の脱気が不良となることから、硬度の高い造粒物が得難くなり、500 μ m超であると、技術的に造粒物の製造が困難である。なお、一次粒子とは炭酸水素塩の単結晶であり、平均粒子径とは重量基準による平均粒子径である。

【0009】本発明において、炭酸水素塩の粉末の造粒物の平均粒子径は0.5～2.0mmである。造粒物の平均粒子径が0.5～2.0mmであることにより、ハロゲ

ン系ガスの処理の際、従来から使用されている充填塔等を使用できる。造粒物の平均粒子径が0.5mm未満であると、ハロゲン系ガス又はそれを含有する被処理ガスが充填層等を通過する際の圧力損失が高くなり、平均粒子径が20mmを超えると、被処理ガスと造粒物との接触面積が低下し、排ガスの除去性能を低下させる。造粒物の平均粒子径としては、特に0.5～10mmが好ましい。

【0010】本発明において、造粒物は、圧縮成形法によって得る。圧縮成形法は、工程が簡略なため工業的に簡便であり、バインダーを使用しなくても造粒物を得ることができる。また、圧縮成形法により、硬度が高く壊れにくい、ガス処理容量の大きな造粒物を得ることができる。造粒物を得る方法として、具体的には、圧縮成形機を使用し、乾式で成形した後、粗粉碎し、篩分ける方法が挙げられる。また、水溶性のバインダーを使用して湿式の圧縮成形機で成形し、その後乾燥させる方法も挙げられる。

【0011】本発明において、炭酸水素塩の粉末の造粒物は、ハロゲン系ガスの除去処理をするために、充填層に充填されて使用される場合、強度が低いと、粉化して充填層を通過する際の圧力損失が上昇することがある。このため造粒物の強度は高くする。

【0012】本発明における造粒物の強度評価方法として、硬度が挙げられる。ここで、硬度とは、造粒物粒子の1個を上方より垂直に荷重をかけて圧縮して破壊するのに必要な力のことである。

【0013】本発明での硬度の評価は、造粒物粒子を分級して粒子径を揃えた粒子群について行う。例えば、目開き1.5mmの篩と目開き2.0mmの篩を使用して篩分け、1.5mm篩上かつ2.0mm篩下の粒子を20個採取し、各粒子の硬度を測定してその平均値を粒子強度の評価基準として採用する。

【0014】本発明における炭酸水素塩の粉末の造粒物の硬度は、造粒物粒子を篩分けたときの粒子径0.5～1.0mm間の造粒物の平均硬度が1N以上、又は、粒子径1.0～1.5mm間の造粒物の平均硬度が4N以上、又は、粒子径1.5～2.0mm間の造粒物の平均硬度が10N以上、又は、粒子径2.0mm以上の造粒物の平均硬度が30N以上、である。

【0015】本発明では、ハロゲン単体又はハロゲン化合物からなるハロゲン系ガスを除去する。例えば、ハロゲン系ガスを含有するドライエッチング排ガス等を処理して、該排ガス中のハロゲン系ガスを除去する。ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられる。具体的なハロゲン単体又はハロゲン化合物としてはBCl₃、CCl₄、Cl₂、SiCl₄、HCl、COCl₂、F₂、SiF₄、HF、COF₂、NF₃、WF₆、ClF₃及びHBrから選ばれる一種又は二種以上が挙げられる。

【0016】本発明における被処理ガスの温度が0℃～100℃であると、効率的に除去処理できる。被処理ガスの温度が0℃未満であると、反応速度が低下するので好ましくない。また、100℃以下であれば、充填塔等の設備を高価な耐熱材料又は構造とする必要がなく、操作及び設備等を簡略化できる。

【0017】本発明において、炭酸水素塩は、ハロゲン単体又はハロゲン化合物と反応し、水溶性の塩を生成する。炭酸水素塩自身も水溶性であるために、排ガス中のハロゲン系ガスの除去に使用した後の造粒物を水に溶解できる。また、後述のように、例えば、炭酸水素塩と活性炭を併用した場合、固形廃棄物を減少できる。

【0018】炭酸水素塩は、ハロゲン単体又はハロゲン化合物と反応して水溶性の塩を生成するため、活性炭吸着の場合のようにハロゲン単体又はハロゲン化合物が脱離して臭気を発生することがないため、充填層等の入れ替え作業が容易にできる。また、炭酸水素塩自身に消火性があるため発火の危険性がない。

【0019】本発明において、前記造粒物を活性炭とともに充填塔等の容器に充填してハロゲン系ガスと接触させてハロゲン系ガスを除去するのも好ましい。この方法により、活性炭を単独使用した場合と比較して、ハロゲン単体又はハロゲン化合物の除去量を増加できるのみでなく、活性炭からの臭気の発生も低減できる。具体的には、炭酸水素塩と活性炭を層状に充填塔等の容器に配置する等して使用する。

【0020】

【実施例】以下の各例において、硬度は、藤原製作所製の木屋式デジタル硬度計KHT-20型を使用して測定した。また、硬度は粒子の大きさにより異なるため、篩分けて粒子径を揃えた。

【0021】【例1】一次粒子の平均粒子径が91μmの食品添加物用炭酸水素ナトリウムの粉末（旭硝子株式会社製）300kgをロールプレス式圧縮成形機（ターボ工業社製、商品名：ローラーコンパクターWP型、ロール外径230mm、ロール長80mm）を使用して線圧36.8kN/cmで圧縮成形し、フレーク状の炭酸水素ナトリウムの粉末の成形体を得た。得られたフレーク状の成形体をフレークブレイカーで粗砕し、ロータリー式整粒機のメッシュを4.75mmに設定して全通させた後、回転篩機（ターボ工業社製、商品名：ターボスクリーナーTS型）を使用して粒子径4.0mm以上の粒子と粒子径1.0mm以下の粒子を除去し、平均粒子径が2.3mmの炭酸水素ナトリウムの粉末の造粒物を得た。

【0022】また、前述の硬度測定法によって、造粒物の粒子強度を測定した。すなわち得られた平均粒子径2.3mmの造粒物を0.5mm、1.0mm、1.5mm、2.0mm、2.5mmの目開きの篩で篩分け、各粒度の硬度を20個測定し平均値を求めたところ、

0.5～1.0mmの間の粒子の平均硬度が3N、1.0～1.5mmが13N、1.5～2.0mmが21N、2.0mm以上が60Nであった。

【0023】次に、底面が通気性焼結板で内径250mm、長さ1700mmのフッ素樹脂ライニング付きステンレス鋼製の充填容器に、充填物として前記造粒物を25kg充填した。被処理ガスとして、組成比がBCl₃:16体積%、Cl₂:44体積%、アルゴン:40体積%のガスを流量250cm³/分、温度25℃、常圧下で、上記充填容器の底部から注入した。充填容器の上部から流出したガスを分析したところ、BCl₃は検出されず、Cl₂は0.03体積ppmであった。

【0024】処理開始から301時間経過後に流出ガス中のCl₂濃度が上昇し始めた。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化や臭気の発生はなかった。また、この充填物を水に溶解したところすべて溶解し、固形廃棄物の発生はなかった。

【0025】[例2]例1と同様にして得た炭酸水素ナトリウムの粉末の造粒物と活性炭とを、例1と同じ充填容器に、下から順に活性炭5kg、造粒物12.5kg、活性炭5kg、造粒物12.5kg、計35kgを充填して使用する以外は例1と同様にして、流出ガスを分析したところ、BCl₃は検出されず、Cl₂は0.01体積ppmであった。

【0026】処理開始から374時間経過後に流出ガス中のCl₂濃度が上昇し始めた。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化や臭気の発生はなかった。また、この充填物の内、造粒物を水に溶解したところすべて溶解した。

【0027】[例3]被処理ガスとして、組成比がBCl₃:16体積%、CCl₄:0.6体積%、Cl₂:2

5.3体積%、SiCl₄:0.6体積%、HCl:4.8体積%、COCl₂:0.6体積%、F₂:2.7体積%、SiF₄:0.6体積%、HF:4.8体積%、COF₂:0.6体積%、NF₃:0.8体積%、WF₆:0.6体積%、ClF₃:0.6体積%、HBr:4.8体積%、アルゴン:36.6体積%のガスを使用する以外は例2と同様にして、流出ガスを分析したところ、Cl₂は0.01体積ppmであり、BCl₃、CCl₄、SiCl₄、HCl、COCl₂、F₂、SiF₄、HF、COF₂、NF₃、WF₆、ClF₃、HBr等は検出されなかった。

【0028】処理開始から371時間経過後に流出ガス中のCl₂濃度が上昇し始めた。充填物を取り出したところ、造粒物粒子の粉化や臭気の発生はなかった。また、この充填物の内、造粒物を水に溶解したところ90質量%以上溶解した。

【0029】[例4（比較例）]炭酸水素ナトリウムの粉末の造粒物25kgのかわりに活性炭のみを35kg充填する以外は例1と同様にして、流出ガスを分析したところ、BCl₃は検出されず、Cl₂は0.01体積ppmであった。

【0030】処理開始から251時間経過後に流出ガス中のCl₂濃度が上昇し始めた。充填物を取り出したところ、活性炭からは著しい塩素臭気が発生していた。また、取り出した活性炭は固形廃棄物として処理した。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、使用時に粉化せず、除去能力が高く、臭気の発生が少ない造粒物を用いてハロゲン系ガスを除去できる。また、本発明によれば、従来の活性炭を使用する充填塔等にそのまま適用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 森 要一
福岡県北九州市戸畑区牧山5丁目1番1号
旭硝子株式会社内

(72)発明者 川辺 義勝
愛知県海部郡佐織町大字町方新田字五軒家
東24番地の2 サンワケミカル株式会社内

Fターム(参考) 4D002 AA17 AA18 AA19 AA22 AA23
AA24 AA26 AC10 BA03 BA04
CA07 DA02 DA16 DA41 GA01
GB08 GB12 GB20
4G066 AA05B AA13B AA43B AA80B
BA09 BA20 BA35 CA31 CA32
DA02 FA02 FA26 FA37